

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-126322

(43)Date of publication of application : 04.11.1978

(51)Int.Cl.

D01F 6/38
C08F220/44
// (C08F220/44
C08F236/20)

(21)Application number : 52-038124

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1977

(72)Inventor : YAMAMOTO KATSUO
TAKENAKA YOSHINORI
IWASA TOSHIO

(54) HEAT-RESISTANT ACRYLONITRILE SYNTHETIC FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: A copolymer consisting of acrylonitrile as major constituent and a specific hereto-1,6-diene which forms partially cyclic structure, is made into fibers with good heat resistance, for example sustaining creep property, strength and Young's modulus even under heat humidity or high temperature conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

昭53—126322

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和53年(1978)11月4日
D 01 F 6/38		42 D-24	7107—47		
C 08 F 220/44 //		26(3) C 171	6958—45	発明の数	1
(C 08 F 220/44		26(3) C 11	7442—45	審査請求	未請求
C 08 F 236/20)		26(3) A 13	7195—45		

(全 5 頁)

④耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

①特 願 昭52—38124

⑦発 明 者 岩佐寿夫

②出 願 昭52(1977)4月5日

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

③発 明 者 山本勝男

⑧出 願 人 旭化成工業株式会社

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜通一丁目25番地の1

同

竹中良則

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

2. 特許請求の範囲

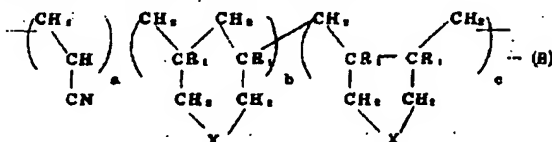
1. アクリロニトリルを主成分とし、下記(A)式



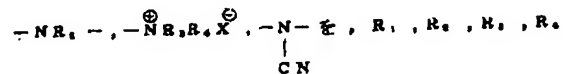
(ただし、-X-は-O-、-S-、-SO₂-、
-NR₁-、 $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_2\text{R}_3\text{X}^{\ominus}$ 、 $-\overset{\oplus}{\text{N}}-$ を、R₁、R₂、R₃、R₄、
CN

はH又はアルキル基を、XはCl、Br、SO₂、
NO₂等の4級化塩基を挟むす。)

で示される異節1,6-ジエン化合物を緩化共
重合させて得られた下記(B)式



(ただし、-X-は-O-、-S-、-SO₂-、



はH又はアルキル基を、XはCl、Br、SO₂、
NO₂等の4級化塩基を挟むす。)

の環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体からなる耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維

2. (A)式で表わされる化合物が、ジアリルエーテル、ジアリルスルフィド、ジアリルスルホン、ジアリルシアナミド、ジアリルアミン、N-アルキルジアリルアミン、ジアリルアミン4級塩、からなる群から選ばれる少なくとも1種の異節1,6-ジエン化合物である特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

3. 異節1,6-ジエン化合物の共重合量が50重量%以下である特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性に秀れたアクリロニトリル系

合成繊維に関する。更に詳しくは、アクリロニトリルを主成分とし、特定の異節1, 6-ジエンを環化共重合させて得られた環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体から成る耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維に関するものである。

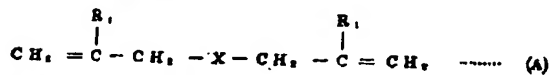
アクリロニトリル系合成繊維は、軽さ・染色性・バルカー性に優れ、風合的にも羊毛に類似しており、ニット関係を中心に各種分野で広く使用されている。しかしながら、これらの秀れた特性を有するにもかかわらず織物分野や塗料分野においてはその使用量は極めて少い。この理由はアクリロニトリル系合成繊維が耐熱性に乏しく、変熱状態あるいは高温乾燥状態でのクリープ特性・強度・ヤング率・寸法安定性が小さいためである。

かかる実情に鑑み、アクリロニトリル系合成繊維の耐熱性を改良向上しようとする試みは、従来当該業界においても不断に行なわれて来た。ポリアクリロニトリル単独重合体から作られた

繊維は共重合体から成る繊維よりも耐熱性・寸法安定性に秀れたものである事は知られているが、反面染色性が極めて悪く、衣料としての価値が無くなり、塗料資材面でも制限されたものとなる。又分子量を高める事も耐熱性・寸法安定性改良に効果はあるが、反面繊維形成時の延伸が大幅に低下する為に強度不足・縮さ等のマイナス効果が却つて大きくなる。更に架橋剤の使用や架橋性モノマーとの共重合による架橋によつて繊維構造の三次元化によつて耐熱性・寸法安定性を向上せんとする試みは、架橋処理時の工程管理上の複雑さや重合・繊維化工程中のゲル化という問題と、架橋繊維自体の強度・ヤング率等の改良程度は小さく、耐熱性・寸法安定性の改良には不十分なものであつた。

本発明者等は、変熱時や高温時のクリープ特性・強度・ヤング率等の耐熱性・寸法安定性に秀れたアクリロニトリル系合成繊維を開発する目的をもつて鋭意研究に注力した結果本発明を完成し、所期の目的を達するに至つた。

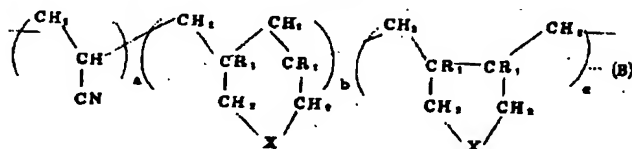
すなわち本発明は、アクリロニトリルを主成分とし、下記(A)式



(ただし、-X-は-O-, -S-, -SO₂-, -NR₂-, -N[⊕]R₂R₃X[⊖], -N[⊖]-を、R₁, R₂, R₃, CN

R₁はH又はアルキル基を、XはCS₂, Br, SO₂, NO₂等の4級化塩基基を表わす。)

で示される異節1, 6-ジエン化合物を環化共重合させて得られた下記(B)式



(ただし、-X-は-O-, -S-, -SO₂-, -NR₂-, -N[⊕]R₂R₃X[⊖], -N[⊖]-を、R₁, R₂, R₃, CN

R₁はH又はアルキル基を、XはCS₂, Br, SO₂, NO₂等の4級化塩基基を表わす。)

の環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体からなる耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維である。以下本発明の構成、実施態様、効果について更に詳述する。

本発明の環状構造の導入は、(A)式で示される異節1, 6-ジエン化合物とアクリロニトリルの環状共重合で行う事が出来る。(A)式の異節1, 6-ジエン化合物はラジカル触媒により環化重合する事は良く知られており、アクリロニトリルとの共重合においても(A)式のモノマーが環化する事は、共重合物の溶解性や残存二重結合の無い事で確認出来る。但し環化構造については単位bの6-負環か単位cの5-負環かは定重確認は困難であるが、重合機構より考えて6-負環が主とされており、生成共重合体の構造は(B)式のように6-負環と5-負環の混在系と考えるのが妥当である。

本発明の(A)式で示される異節1, 6-ジエン化合物としてはジアリル化合物又はジメタリル化合物があり、具体的にジアリルエーテル、

ジアリルスルフィド、ジアリルスルホン、ジアリルシアナミド、ジアリルアミン、N-アルキルジアリルアミン、ジアリルアミン4級塩、および対応するジメタリル化合物であるが、ジアリル化合物の方が硬化重合のし易さから望ましい。

これらの異部1, 6-ジエン化合物の共重合量は目的に応じて変え得るが、一般には多くなると表化重合以外の二重結合を残す重合が併発してゲル化を起し易く、又繊維形成時に延伸配向を不利にする為、50重量%以下にする必要がある。又、それ程の量を導入しなくても効果は充分発揮出来、実用上は3~20重量%が望ましい。

アクリロニトリルの量は上記ジエン化合物の量によつて自動的に決まるが、必要とあれば他の第三成分として通常のビニルモノマーや染着基含有モノマーである(メタ)アリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等を更に共重合しても良い。

シド、濃厚硝酸水溶液、塩化亜鉛、ロダン塩等の濃厚水溶液に溶解して紡糸原液となし、乾式又は湿式方式で紡糸して、常法による延伸、熱処理を行い繊維とする。

本発明の効果は、具体的には以下の実施例で明らかにするが、上記の環状構造導入によつて得られるアクリロニトリル系合成繊維の耐熱性・寸法安定性が飛躍的に向上することが確認され、その結果は顕著である。これは直鎖状ビニル重合体中の環状構造部が分子鎖の内部回転やねじれの自由度を束縛して分子鎖の剛性を強めた為と推定される。

以下の実施例において%及び部は特記しない限り全て重量部を意味する。

ヤング率の測定は、定温伸張型試験機ATM-1(東洋鋼研製)を用い所定温度雰囲気中に試料を保持しJIS法に基き応力伸長曲線を描き、原点の近くで伸張変化に対する応力変化の最大点を求めて常法によりヤング率を算出した。

寸法安定性の目安とするクリープと変形率の

本発明において硬化共重合体を製造するには、溶液重合が最も好ましいが、懸濁重合・乳化重合でも良い。塊状重合は三次元化重合体が生成し易く好ましくない。いずれの重合方式を行う場合でも回分式、半連続式、連続式が適宜使用し得る。重合触媒としてはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、過酸化水素、過硫酸塩等、および酸化剤-還元剤の組合せによる過硫酸アンモン、過硫酸カリウム、過酸化水素、ヒドロキシルアミンスルホン酸塩等と酸性亜硫酸ソーダ等の還元性とヒドロキシル化合物との組合せ等が用いられる。その他適宜重合促進剤や分子量調整剤を使つても良いが、加熱のみの熱重合はゲル化を起し易く好ましくない。得られた共重合体は必要に応じて、常法に従つて精製処理する。

このようにして得られた硬化共重合体を繊維化するには、従来から知られているアクリロニトリル系重合体の溶剤であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキ

シドは、15mmの長さの単繊維の両端をループを形づくるようにクランプに取付けそのループから通り(25℃の空气中でデニール当り0.1gとなるように調整された)を吊り下げ、ループの長さをカセットメーターで読み取る方法を使つた。25℃空气中の長さを S_0 とし、試料繊維と通りを熱水中に浸漬し、その浸漬の瞬間を0時とし、30秒後に測定した試料の長さを S_1 とする。その後20分後に測定した試料の長さを S_2 とする。変形率とクリープは次の式で計算した。

$$\text{変形率}(\%) = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100$$

$$\text{クリープ}(\%) = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100$$

実施例1

かきまぜ機を有する10ℓの重合反応器にアクリロニトリル90部、ジアリルアミン10部、アゾビスイソブチロニトリル0.4部、ジメチルスルホキシド500部を加え、50℃で8時間

重合を行つた。得られた重合体溶液は大量の水の中に沈殿せられ、充分水洗乾燥した。ポリマー中のジアリルアミン量はアミン分析値より10.5部であり、赤外吸収スペクトルにも残存二重結合は無く、アクリロニトリル系ポリマーの溶剤であるジメチルホルムアミド、濃硝酸、ロダン塩水溶液等に良好に溶解した。

この共重合体を0℃の67%硝酸に溶解して紡糸原液として、0℃の30%硝酸水溶液中に紡糸口金口を通して押し出し、水洗後沸騰水中で8倍に延伸し、乾燥後110℃の飽和水蒸気中で10分間の加熱処理をして約3デニールの繊維とした。この繊維を試料Aとする。

同様の方法でアクリロニトリル90部、アクリル酸メチル10部から成る繊維を紡糸し、得た繊維を試料Bとする。

得られた繊維の物性は下記の通りで耐熱性は著しく改良されている。

以下余白

項目 試料	強度 (g/d) 25℃(乾)	ヤング率 (g/d)			変形率 (%) 100℃(湿)	クリープ (%) 100℃(湿)
		25℃(乾)	130℃(乾)	95℃(湿)		
A	4.8	44.7	7.3	5.2	6.4	1.7
B	3.6	40.6	0.9	1.0	25.1	4.3

実施例2

実施例1と同様の方法でアクリロニトリル92部とジアリルシアナミド8部を用いて重合を行つた。生成ポリマーはアクリル系ポリマーの溶剤に良く溶解し、赤外吸収スペクトルにも残存二重結合は無く、ニトリル吸収の違いを利用したジアリルシアナミドの含有率は約7.6%であつた。

この共重合体を-3℃の70%硝酸に溶解して紡糸原液とし、0℃の30%硝酸水溶液中に押し出し水洗後沸騰水中で5倍延伸し、乾燥後更に105℃の水蒸気中で2倍の延伸を行い二次乾燥後100℃の水蒸気で10分間の熱処理をして約2デニールの繊維とし、これを試料C

とした。物性は下記の通り。

強度 (25℃(乾)) 5.7 g/d

ヤング率 (25℃(乾)) 71.8 g/d
(130℃(乾)) 10.2 g/d
(95℃(湿)) 8.3 g/d

変形率 (100℃(湿)) 3.8%

クリープ率 (100℃(湿)) 0.7%

実施例3

実施例1と同様の方法でアクリロニトリル80部、ジアリルエーテル20部をアゾビスジメチルバレロニトリル0.3部で50℃×12時間重合を行つた。得られた重合体溶液から未反応モノマーをロータリー式エバポレーターで除き紡糸原液とした。再生ポリマー中のジアリルエーテル量は元素分析値から18重量%であつた。

この紡糸原液を50℃ジメチルスルホキシド水溶液中に紡出し、98℃の20%ジメチルスルホキシド水溶液中で7倍に延伸し、水洗乾燥後110℃の飽和水蒸気中で10分間の熱処理をし約3デニールの繊維とした。

得られた繊維の強度は25℃(乾)で4.8 g/d、

25℃(乾)のヤング率は48.9 g/d、130℃(乾)のヤング率は9.5 g/d、95℃(湿)のヤング率は9.3 g/d、100℃(湿)の変形率は2.9%、100℃(湿)のクリープは0.7%と従来のアクリル系合成繊維とは比較にならない良好な耐熱性と寸法安定性を有している。

実施例4

かきませ機を有する10ℓの重合反応器にアクリロニトリル95部、ジアリルアミン塩酸塩5部、過硫酸アンモニウム1部、酸性亜硫酸ソーダ10部、イオン交換水1200部を加え、硫酸でpH2.5に調整し、55℃で10時間重合を行つた。得られたポリマーは塩素分析値より約4%の共重合量であり、赤外吸収スペクトルの残存二重結合は無く、溶解性も良好であつた。

この共重合体をロダンソーダを紡糸溶剤として湿式紡糸で10倍延伸糸となし、115℃の飽和水蒸気中10分間の熱処理をして3デニールの繊維とした。

得られた繊維の物性は、ヤング率が135℃

(乾)で6.5 g/d , 95℃(湿)で4.3 g/d , 変形率は
100℃(湿)で5.8% , クリープは100℃(湿)で
1.3%であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社